



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 27/02, C08K 13/02 // (C08K 13/02, 3:22, 5:3492)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/55777
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	4. November 1999 (04.11.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02548		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, JP, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 15. April 1999 (15.04.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 18 441.7 24. April 1998 (24.04.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAER-LOCHER GMBH [DE/DE]; Freisinger Strasse 1, D-85716 Unterschleißheim (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REITH, Walter [DE/DE]; Krokusstrasse 10, D-82281 Egenhofen (DE). ROSENTHAL, Michael [DE/DE]; Franz-Joseph-Strasse 19, D-80801 München (DE).			
(74) Anwalt: GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR & SCHWANHÄUSSER; Maximilianstrasse 58, D-80538 München (DE).			
(54) Title: STABILIZER COMBINATION FOR HALOGEN-CONTAINING THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITIONS			
(54) Bezeichnung: STABILISATORKOMBINATION FÜR HALOGENHALTIGE THERMOPLASTISCHE HARZZUSAMMENSETZUNG			
(57) Abstract <p>The invention relates to a stabilizer combination for halogen-containing thermoplastic resins, comprising (a) calcium hydroxide and/or calcium oxide, which can possibly be surface-modified; and (b) an isocyanurate containing hydroxyl groups. This stabilizer combination is especially suitable for weather-resistant halogen-containing resin compositions such as rigid PVC.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft eine Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend (a) Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können; und (b) ein hydroxylgruppenhaltiges Isocyanurat. Diese Stabilisatorkombination ist insbesondere geeignet für bewitterungsstabile halogenhaltige Harzzusammensetzungen, wie Hart-PVC.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harzzusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Stabilisatorkombination für bewitterungsstabile halogenhaltige thermoplastische Harzzusammensetzungen, insbesondere auf Polyvinylchlorid - (PVC) – Basis.

Halogenhaltige Polymere unterliegen chemischen Abbaureaktionen durch Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung und/oder Wärme, die zu nachhaltigen Beeinträchtigungen der Gebrauchseigenschaften führen können oder bereits zu Problemen während der Verarbeitung führen. Insbesondere neigen PVC-Formteile unter dem Einfluß von Wärme, Wasser und elektromagnetischer Strahlung zu Abbaureaktionen, die zu einer Verschlechterung vor allem der Farbe führen. Zur Verhinderung dieser unerwünschten Abbaureaktionen der Polymerketten werden in die thermoplastischen Polymermassen schon seit langem sogenannte Stabilisatoren eingearbeitet.

Für die Herstellung von Formteilen aus PVC-U, wie Fensterprofilen, technischen Profilen, Rohren und Platten, werden wegen der hohen Anforderungen, die an diese Formteile gestellt werden, und aufgrund ihrer guten stabilisierenden Eigenschaften üblicherweise schwermetallhaltige Stabilisatoren eingesetzt. Da Schwermetalle wie Blei und Cadmium aus gewerbehygienischen und umweltpolitischen Gründen zur Stabilisierung von PVC in der Diskussion sind, versucht man, diese Stabilisatoren in zunehmendem Maße durch physiologisch unbedenkliche Stabilisierungssysteme auf Basis von Calcium- oder Zinkverbindungen zu ersetzen. Diese Stabilisatoren verleihen den damit stabilisierten Formteilen jedoch meist eine deutlich geringere Thermostabilität und neigen bei längerer Freibewitterung vielfach zu einer auffälligen Gelbverfärbung.

Die bekannten Ca/Zn – Stabilisierungssysteme sind deshalb vor allem für weiße Formteile aus PVC-U für den Außeneinsatz, wie PVC-Fensterprofile, bezüglich

Thermostabilität und Bewitterungsstabilität nur unzureichend.

Durch den partiellen Ersatz von Titandioxid durch Zinksulfid wird nach der Lehre von EP – B – 424572 die Bewitterungsstabilität von blei – und cadmiumstabilisierten PVC-U Formkörpern verbessert. Durch Verwendung einer derartigen Kombination wird jedoch der Schwermetallgehalt der PVC-U Formmasse erhöht, was im Hinblick auf die neuen Stabilisierungssysteme nicht erwünscht ist.

Aus DE – C – 3019632 ist zudem die Verwendung von Hydrotalciten der Formel $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$ zur Inhibierung des Abbaus von thermoplastischen Harzen bekannt. Es hat sich aber gezeigt, daß die hier aufgeführten Verbindungen im Hinblick auf die thermische Stabilität nicht die gewünschte Qualität erreichen.

Auch andere Stabilisatorkombinationen vom Hydrotalcittyp, wie sie z.B. in EP – B – 189899 als $[(M_1^{2+})_{y1}(M_2^{2+})_{y2}]_{1-x}M_x^{3+}(OH)_2A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$ beschrieben sind, können die hohen Anforderungen an Thermostabilität nicht oder nur unzureichend befriedigen.

Calciumhydroxid als Stabilisator für PVC wird beschrieben in DE -A- 2935689, wobei hier das Einsatzgebiet PVC-P ist, und zwingend mindestens ein phenolisches Antioxidans nötig ist. Aus EP -B- 0 394 547 ist die Kombination von over-based Erdalkalicarboxylaten mit Zeolith, Calciumhydroxid und Perchloraten bekannt. Die dort beschriebene Kombination ist jedoch nur für den Einsatz in PVC-P für den Innenbereich geeignet. Dies gilt ebenso für DE 4031 401 A1. In DD -A- 298 799 wird vorgeschlagen eine Kombination verschiedener, feindisperser Calciumverbindungen, die mit Calciumstearat gecoatet werden als PVC-Stabilisatoren einzusetzen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze zur Verfügung zu stellen, die im Vergleich zu den bekannten Formulierungen eine hohe Thermostabilität aufweist und vor-

zugsweise für den Einsatz in PVC-U für den Außenbereich geeignet ist.

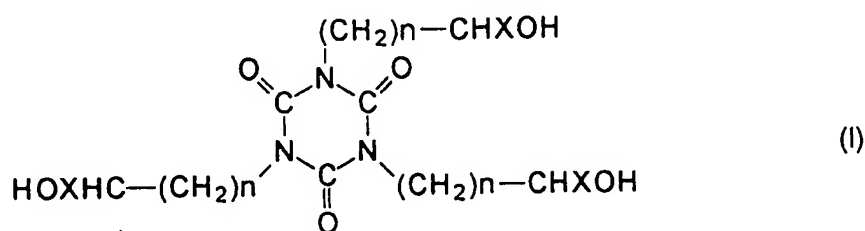
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend

- (a) Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können; und
- (b) ein hydroxylgruppenhaltiges Isocyanurat.

Die Komponente (a) ist erfindungsgemäß vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 0,2 bis 2 Gewichtsteilen, bezogen auf des halogenhaltige Harz, enthalten.

Die Komponente (b) ist erfindungsgemäß vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 3 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 0,2 bis 1 Gewichtsteilen, bezogen auf des halogenhaltige Harz, enthalten.

Das hydroxylgruppenhaltige Isocyanurat wird vorzugsweise gewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin die Gruppen X und die Indices n jeweils gleich oder verschieden sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 und X ein Wasserstoffatom oder eine geradkettige

oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Insbesondere bevorzugt ist Tris(hydroxyethyl)isocyanurat (im folgenden als THEIC bezeichnet).

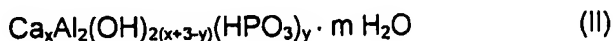
Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination wird bevorzugt für Polyvinylchlorid (PVC) als halogenhaltiges thermoplastisches Harz verwendet. Insbesondere bevorzugt wird sie für PVC-U (Hart-PVC) eingesetzt.

Der hierin verwendete Begriff Polyvinylchlorid umfaßt gebräuchliche Homo- und Copolymerisate von Vinylchlorid sowie Abmischungen solcher Polyvinylchloridverbindungen mit anderen Polymermassen. Derartige Polymerisate können auf beliebigen Wegen, beispielsweise durch Suspensions-, Emulsions- oder Blockpolymerisation hergestellt worden sein. Ihr K-Wert kann beispielsweise zwischen 50 und 100 liegen.

Es hat sich gezeigt, daß durch Verwendung einer erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination insbesondere Formkörper aus PVC-U für Außenanwendungen hergestellt werden können, die eine unerwartet hohe Thermostabilität aufweisen.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann zusätzlich mindestens einen weiteren Bestandteil enthalten. Dieser kann beispielsweise aus den folgenden Substanzen gewählt werden:

- Basische Calcium-Aluminium-Hydroxiphosphite der allgemeinen Formel (II)



worin

$$2 \leq x \leq 12,$$

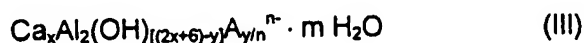
$$\frac{2x+5}{2} > y > 0 \quad \text{und}$$

$$2$$

$$0 \leq m \leq 12 \text{ bedeutet,}$$

Verbindungen der allgemeinen Formel (II) werden z. B. in DE- A- 4106411 beschrieben. Weitere basische Calcium-Aluminium-Hydroxyphosphate werden in DE- A- 3941902 beschrieben.

- Basischen Calcium-Aluminium-Hydroxycarboxylaten der allgemeinen Formel (III)



worin

$$2 \leq x \leq 12,$$

$$\frac{2x+5}{2} > y > 0,$$

$$0 \leq m \leq 12, \text{ und}$$

$$1 \leq n \leq 8 \text{ bedeutet, und}$$

Aⁿ⁻ ein aliphatisches gesättigtes, ungesättigtes, geradkettiges oder verzweigtes ein- oder mehrfunktionelles Carbonsäureanion mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches ein- oder mehrfunktionelles Carbonsäureanion mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Das Carbonsäureanion Aⁿ⁻ der allgemeinen Formel (III) kann beispielsweise ausgewählt werden aus Anionen der Malon-, Bernstein-, Adipin-, Fumar-, Malein-, Phthal-, Isophthal-, Terephthal-, Pyridin-, Benzoe-, Salicyl-, Tartron-, Äpfel-, Wein-, Acetondicarbon-, Oxalessig-, Aconit-, und Zitronensäure. Bevorzugt sind die Anionen der Fumar- und Phthalsäure, insbesondere werden Fumarate eingesetzt.

Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind z.B. aus DE- A- 4106404 bekannt. Weitere Calcium-Aluminium-Hydroxycarboxylate werden in DE- A- 4002988 beschrieben.

- Polyole und/oder Disaccharidalkohole, beispielsweise Trimethylolpropan, Di-trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di-pentaerythrit, Tripentaerythrit, Polyvinylalkohol, Maltit, Isomaltit, Sorbit, Mannit, Lactit, Glycerin, Diglycerin.
- Epoxidverbindungen
- Lineare oder cyclische β -Ketoester und/oder β -Diketone und/oder Triketone und/oder deren Metallsalze.
- Hydrotalkite wie beispielsweise beschrieben in DE 44 25 266, EP 01 89 899, DE 38 43 581, US 4,883,533, EP 04 07 139, DE 40 31 818, DE 41 10 835, DE 41 17 034, EP 05 22 810, DE 44 39 934 und US 5,352,723.
- Zeolithe, die beispielsweise durch die allgemeine Formel $M_x^n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot m H_2O$ beschrieben werden können, worin n die Ladung des Kations M (z.B. Alkali – oder Erdalkalimetall), $0,8 \leq x$; $y \leq 15$ und $0 \leq m \leq 300$ ist.
- Aminoverbindungen, beispielsweise ausgewählt aus sterisch gehinderten Aminen (HALS), Aminocrotonsäureverbindungen, Uracilen, Aminosäuren und deren Alkali – und Erdalkalisalzen.
- Hydrocalumite der allgemeinen Formel $AlCa_x(OH)_{2x+3} \cdot m H_2O$; $x = 1$ bis 4; $m = 0$ bis 8, die beispielsweise in DE- A- 4103881 beschrieben werden.
- Erdalkali- und/oder Zinksalze gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktioneller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren.

- Zinnhaltige Stabilisatoren, ausgewählt aus den Mercaptiden, Sulfiden und Carboxylaten. Es können sowohl normale Ester als auch reversed Ester eingesetzt werden.
- Perchloratverbindungen, die beispielsweise als Salze von 1, 2 oder 3-wertigen Metallen, die gegebenenfalls z. B. durch Keide oder Silikate inertisiert und/oder als Einlagerungsverbindungen in anorganische Schichtverbindungen, eingesetzt werden können.
- Gleitmittel, beispielsweise ausgewählt aus den Gruppen der Paraffinwachse, der Polyethylenwachse, der Polypropylenwachse, der Estergleitmittel, der mono- und/oder polyvalenten Alkohole, der Mono- und/oder Polycarbonsäuren und/oder Amidwachse.

Gleitmittel können beispielsweise als Gleitmittelpaket, entsprechend den rheologischen Erfordernissen, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann in beliebiger physikalischer Form, z. B. als Pulvermischung, Press-, Sprüh- oder Microgranulat, Schuppe oder Pastille vorliegen. Diese Produktformen können entweder aus Pulvermischungen durch Druck und/oder Temperatur und/oder durch Zugabe von Granulierhilfsmitteln in Granulatform gebracht werden oder durch Abkühlen bzw. Absprühen von Schmelzen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu Schuppen, Pastillen oder Prills geformt werden. Zur Herstellung von halogenhaltigen Harzmassen können die Einzelsubstanzen direkt oder als Mischung in den o.g. Produktformen vor oder während der Verarbeitung zugegeben werden. Die halogenhaltige thermoplastische Harzmasse kann dann in an sich bekannter Weise zu Formkörpern geformt werden.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann in Kombination mit üblicherweise eingesetzten Zuschlagstoffen, wie Füllstoffen (z.B. Kreide), Pigmenten (z.B. Titandioxid, Zinksulfid), Flammenschutzmitteln (z.B. Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Antimontrioxid), Verstärkungsmitteln (z.B. Glasfasern, Talkum, Pflanzenfasern) und Weichmachern (z.B. Phthalat-, Phosphat- und/oder Polymerweichmacher, Chlorparaffine) bei der Herstellung von thermoplastischen Formmassen verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele, die in den Rezepturtabellen A und B beschrieben sind, erläutern die Erfindung. In den Beispielen wurde die Thermostabilität bewertet, indem der DHC-Wert nach DIN 53381, Teil 1 Verfahren B, bestimmt wurde.

Verarbeitung:

Die Rezepturbestandteile wurden zusammen mit dem PVC und anderen Zuschlagstoffen in einem Heiz/Kühl-Mischer bis zu einer Aufbereitungstemperatur von 120°C gemischt und anschließend auf 40°C abgekühlt. Das so hergestellte Dryblend wurde dann mittels eines Extruders zu Profilen extrudiert.

Beispiel A (Zusammensetzung)

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
S-PVC	100	100	100	100	100	100
Kreide ¹⁾	5	5	5	5	5	5
Schlagzähmacher ²⁾	7	7	7	7	7	7
TiO ₂ ³⁾	4	4	4	4	4	4
Fließhilfe ⁴⁾	1	1	1	1	1	1
Distearylphthalat	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Paraffinwachs	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Benzoylstearylmetan	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Calciumacetylacetonat	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Zinkstearat	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Hydrotalkit ⁵⁾	1	0,5		0,5		0,33
Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ HPO ₃ * 3 H ₂ O		0,5	1		0,5	0,33
Calciumhydroxid				0,5	0,5	0,33
THEIC ⁶⁾	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

- 1) Hydrocarb 95 T (Handelsname Fa. Omya)
- 2) Bärödur E-ST 3 (Handelsname Fa. Bärlocher)
- 3) Kronos 2220 (Handelsname von Fa. Kronos)
- 4) Bärörapid 10 F (Handelsname Fa. Bärlocher)
- 5) Alcamizer 4 (Handelsname von Fa. Kyowa)
- 6) Tris(hydroxyethyl)isocyanurat

Tabelle 1 zeigt die DHC Werte.

Tabelle 1

Probe	DHC Wert [min]
A1	26
A2	25
A3	25
A4	66
A5	66
A6	61

Es ist offensichtlich, daß die erfindungsgemäßen Mischungen A4 bis A6 deutlich höhere DNC-Werte ergeben und somit eine höhere Thermostabilität ausweisen als die Vergleichsmischungen A1 bis A3.

Beispiel B (Zusammensetzung)

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
S-PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Kreide ¹⁾	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Schlagzähmacher ²⁾	7	7	7	7	7	7	7	7	7
TiO ₂ ³⁾	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Fließhilfe ⁴⁾	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Stearylstearat	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Paraffinwachs	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Benzoylstearyl- methan	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Caclumacetylacetonat	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Zinkstearat	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Calciumstearat	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ HPO ₃ 3 H ₂ O	0,8	1,2	2				0,4	0,6	1
Calciumhydroxid				0,8	1,2	2	0,4	0,6	1
THEIC ⁸⁾	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Tabelle 2 zeigt die DHC Werte.

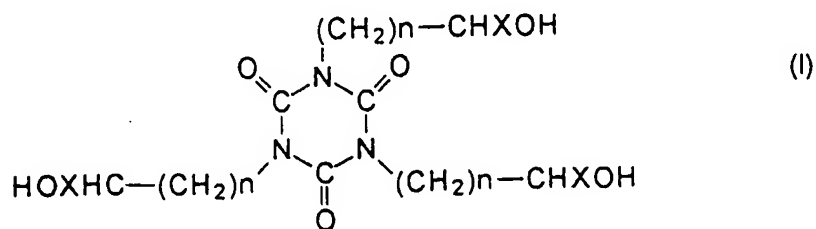
Tabelle 2

Probe	DHC Wert [min]
B1	20
B2	27
B3	50
B4	74
B5	98
B6	138
B7	55
B8	70
B9	94

Es ist offensichtlich, daß die erfindungsgemäßen Mischungen B4 bis B9 höhere Werte ergeben und somit eine höhere Thermostabilität aufweisen als die Vergleichsmischungen B1 bis B3.

Patentansprüche

1. Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend
 - (a) Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können; und
 - (b) ein hydroxylgruppenhaltiges Isocyanurat.
2. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1, worin die Komponente (a) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen, bezogen auf das halogenhaltige Harz, enthalten ist.
3. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1 oder 2, worin die Komponente (b) in einer Menge von 0,1 bis 3 Gewichtsteilen, bezogen auf das halogenhaltige Harz, enthalten ist.
4. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das hydroxylgruppenhaltige Isocyanurat gewählt wird aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin die Gruppen X und die Indices n gleich oder verschieden sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 und X ein Wasserstoffatom oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet.

5. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5 für Polyvinylchlorid-Harze.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 99/02548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L27/02 C08K13/02 //(C08K13/02,3:22.5:3492)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 41 34 325 A (HENKEL KGAA) 22 April 1993 (1993-04-22) page 4, line 42; claim 1 ---	1-5
P,X	EP 0 838 495 A (BAERLOCHER GMBH) 29 April 1998 (1998-04-29) claims; examples; tables -----	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 1999

Date of mailing of the international search report

02/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friederich, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/02548

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4134325	A	22-04-1993	NONE	
EP 0838495	A	29-04-1998	DE 19644129 A	30-04-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02548

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08L27/02 C08K13/02 //(C08K13/02,3:22,5:3492)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 41 34 325 A (HENKEL KGAA) 22. April 1993 (1993-04-22) Seite 4, Zeile 42; Anspruch 1	1-5
P, X	EP 0 838 495 A (BAERLOCHER GMBH) 29. April 1998 (1998-04-29) Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorien angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. August 1999

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

02/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Friederich, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02548

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4134325 A	22-04-1993	KEINE	
EP 0838495 A	29-04-1998	DE 19644129 A	30-04-1998

Formblatt PCT/SA/210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)